

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-145320

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>C 01 D 3/06  
3/14

識別記号

庁内整理番号

Z-7508-4G  
A-7508-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)6月7日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 8~14面体結晶食塩製造方法

⑯ 特 願 昭62-299997

⑰ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑱ 発 明 者 鍵 和 田 賢 一 神奈川県小田原市酒匂4丁目13番20号 日本たばこ産業株式会社小田原試験場内

⑲ 発 明 者 長 谷 川 正 巳 神奈川県小田原市酒匂4丁目13番20号 日本たばこ産業株式会社小田原試験場内

⑳ 発 明 者 杉 田 静 雄 東京都港区虎ノ門2丁目2番1号 日本たばこ産業株式会社内

㉑ 出 願 人 日本たばこ産業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目2番1号

## 明 細 書

## 1、発明の名称

8~14面体結晶食塩製造方法

## 2、特許請求の範囲

食塩溶液中にポリアクリル酸ナトリウムを50~1000ppm添加し、常法により結晶を品出させることを特徴とする8~14面体結晶食塩の製造方法。

## 3、発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、流動性の優れた8~14面体結晶を食塩溶液中から品出する方法に関する。ここにいう8~14面体結晶とは、第1図に示す食塩の通常の立方体(6面体)結晶Aから、結晶が成長変化して得られる14面体結晶Bないし8面体結晶C(以下、「多面体結晶」という)のことである。

多面体結晶にすることにより、今まで固結問題のあった精製塩、食卓塩などの高純度食塩において、形状が球形に近くなるために食塩粒子相互間の付着面を減少させることから固結防止が可能と

なり、また、流動性が良くなりホッパーなどの操作性が向上するなどの効果が期待できる。さらには、せんべい、クラッカーなどに食塩を付着させて、使用する食品の商品性を向上させることができる。

(従来の技術)

従来、一般的には加圧、真空蒸発または冷却により立方体結晶の食塩が製造されており、特殊な例として平釜などにより表面蒸発を律速にさせ回転数を制御してトレミー又はフレーク塩結晶を製造していた。

立方体結晶食塩は、機械的磨耗などにより球状又は14面体に近い形状の結晶を製造することが可能であるが、このような方法は、労力増や製造された結晶の不均一性に問題点があった。

8面体結晶食塩の品出については、食塩溶液中に尿素、ポリリン酸ナトリウム(テトラ)を添加して品出すれば製造可能なことが知られている(「晶析工学」、中井 資、86~87P、1986年)が、添加する尿素、ポリリン酸ナトリウム

は食品添加物でないので問題点があった。

また、梅漬け製造時に8面体結晶食塩が析出することは知られている(「日本海水学会誌」、第40巻、第1号、28P、1986年)が、これは勿論工業的製造法として利用することはできない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、蒸発、冷却などの工業的食塩製造方法において、微量の食品添加物を添加することにより容易に多面体結晶食塩を得ることができる方法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、食塩溶液中に、ポリアクリル酸ナトリウムを50~1000ppm添加し、常法により結晶を晶出させることを特徴とする多面体結晶食塩の製造方法を要旨とするものである。

食塩を溶解した飽和ないし飽和に近い溶液又は海水を濃縮したかん水からなる食塩溶液中に、ポリアクリル酸ナトリウム( $\text{CH}_2=\text{CHCOONa}$ )<sub>n</sub>を50~1000ppm添加する。

容器2内の食塩溶液は、ポンプ4により導管8を介して冷却器5に送られる。冷却されて過飽和となった食塩溶液は、導管9を介して晶析器6内に送られる。晶析器6内の過飽和食塩溶液には、予め準備された食塩の結晶種7が投入される。晶析器6内で結晶種7の周りに結晶が成長し、14面体ないし8面体のより大きな結晶に成長していく。晶析器6内の上澄み液は、オーバーフローし導管10を介して容器2内に返される。

このような循環を繰り返すことにより、晶析器6内で食塩結晶が、徐々に8面体の大きな結晶に成長する。循環を繰り返し、晶出の時間を長くすれば、得られる結晶はほぼ完全な8面体結晶となり、短ければ14面体結晶となる。本装置は、パッチ式で運転され、必要な時間経過後、適宜な大きさに成長した多面体結晶を取り出し乾燥する。

第3図は、蒸発濃縮法に用いられる装置を示し、11は蒸発缶、12はポンプ、13は加熱管、14はボイラー、15は真空ポンプ、16はコンデンサー、17はドレン槽、18は食塩溶液槽、1

ポリアクリル酸ナトリウムを添加した食塩溶液中に、さらに微細な100~420 $\mu\text{m}$ 径の立方体結晶からなる食塩を結晶種として添加することが、本発明多面体結晶を効率的に晶出させるうえで有効である。

晶出方法としては、通常用いられる、例えば冷却晶出法でも、蒸発濃縮法でも差し支えない。これらの晶出方法に用いられる装置の概略を示す第2図及び第3図をもって、晶出方法についてさらに詳しく説明する。

第2図は、冷却晶出法に用いられる装置を示し、1は恒温加熱水槽、2は食塩溶液を入れる容器、3は攪拌機、4はポンプ、5は冷却器、6は晶析器、7は晶析器6内に添加される結晶種、8は容器2内と冷却器5をポンプ4を介して結ぶ導管、9は冷却器5と晶析器6を結ぶ導管、10は晶析器6と容器2内を結ぶ導管である。

恒温加熱水槽1に入れられた容器2内に食塩溶液を入れ、ポリアクリル酸ナトリウム50~1000ppm添加し、攪拌機3によって攪拌する。

9はボイラー14と加熱管13を結ぶ導管、20は蒸発缶11内の食塩溶液をポンプ12及び加熱管13を介して循環させる導管、21は蒸発缶11の上部とドレン槽17をコンデンサー16を介して結ぶ導管、22はドレン槽17と真空ポンプ15を結ぶ導管、24は蒸発缶11の底に取り付けられた開閉自在のコックを有する取出管である。

食塩溶液槽18内のポリアクリル酸ナトリウム50~1000ppmを添加した食塩溶液をポンプ12で汲み上げて、蒸発缶11内に送り込む。蒸発缶11内は、絶えず真空ポンプ15によって減圧状態となっているため、加熱管13で加熱された食塩溶液は、大気圧より低い温度で蒸発缶11内で沸騰する。沸騰により発生した蒸気は導管21より排出され、コンデンサー16において凝縮し、ドレン槽17に溜められる。蒸発缶11内に結晶種7を添加し、加熱管13で加熱された食塩溶液を循環させると蒸発濃縮され、結晶種7の周りに結晶が成長し、14面体ないし8面体のより大きな結晶に成長していく。なお、蒸発により

減少した蒸発缶11内の食塩溶液は、食塩溶液槽18から供給される。晶出の時間を長くすれば、得られる結晶はほぼ完全な8面体結晶となり、短ければ14面体結晶となる。本装置もバッチ式で運転され、必要な時間経過後、適宜な大きさに成長した多面体結晶を取出管24から取り出し乾燥する。

#### (作用)

食塩溶液にポリアクリル酸ナトリウムを50～1000ppm添加することにより、食塩結晶の析出時に結晶成長方向の晶癖を変化させることになり、通常6面体となる食塩の結晶が多面体結晶に変化するものと思われる。生成した多面体結晶中には添加したポリアクリル酸ナトリウムはほとんど含まれないが、仮に含まれたとしてもポリアクリル酸ナトリウムは食品添加物であるので、問題はない。

#### (実施例)

##### 実施例1

第2図に示す装置を用いて、冷却晶出法により

蒸発缶11内の液面が絶えず一定になるように、食塩溶液槽18からポンプ12によって食塩溶液を補充しながら蒸発濃縮を進めた。

この運転を5時間続けた後、取出管24から食塩結晶を取り出した。食塩結晶は、平均径500 $\mu$ mの8面体結晶であった。

#### (発明の効果)

本発明は、食品添加物であるポリアクリル酸ナトリウムを食塩溶液に微量添加することにより、容易に食塩の多面体結晶を製造することができ、結晶形の特徴から食塩粒子の固結防止、流動性の優れた食塩を提供でき、このような食塩を食品に付着させて使用すれば、その食品の商品性の向上も図ることができる。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は、立方体食塩結晶を基にして、本発明方法によって製造される14面体ないし8面体結晶食塩を示す斜視図、第2図は、本発明方法を実施する際に用いられる冷却法による食塩結晶製造装置の概略を示すフローシート、第3図は、同蒸

発濃縮法による食塩結晶製造装置の概略を示すフローシートである。

この装置を3時間循環運転することによって、晶析器6内に平均径600 $\mu$ mの8面体結晶食塩を得ることができた。

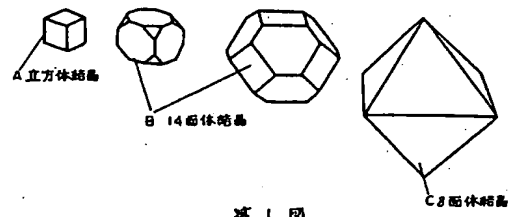
##### 実施例2

第3図に示す装置を用いて、蒸発濃縮法により食塩結晶を晶出した。蒸発缶11内と食塩溶液槽18内に並塩(NaCl)を95%以上含有)を溶解した食塩溶液を入れ、ポリアクリル酸ナトリウム150ppmを添加した。蒸発缶11内の食塩溶液には、さらに飽和溶液になった時点で100～150 $\mu$ mの結晶種7を添加した。ポンプ12により蒸発缶11内の食塩溶液を循環し、加熱管13による加熱温度を70℃に設定し、蒸発缶11内の気圧は真空ポンプ15を運転して610mmHgとした。

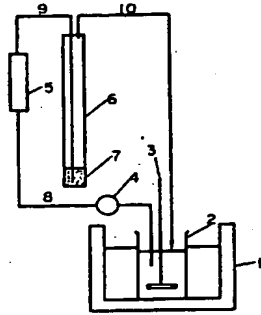
発濃縮法による食塩結晶製造装置の概略を示すフローシートである。

- |                    |            |
|--------------------|------------|
| 1: 恒温加熱槽           | 2: 容器      |
| 3: 攪拌機             | 4: ポンプ     |
| 5: 冷却器             | 6: 晶析器     |
| 7: 結晶種             | 8、9、10: 導管 |
| 11: 蒸発缶            | 12: ポンプ    |
| 13: 加熱管            | 14: ボイラー   |
| 15: 真空ポンプ          | 16: コンデンサー |
| 17: ドレン槽           | 18: 食塩溶液槽  |
| 19、20、21、22、23: 導管 |            |
| 24: 取出管            |            |

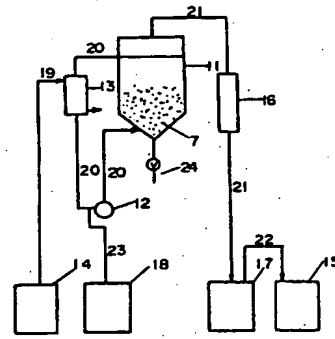
特許出願人 日本たばこ産業株式会社



第 1 図



第 2 図



第 3 図

Latid-Open No. 1989-145320. K. Mune

Examples only

ID7633

it is evaporated and concentrated, and crystals grow around the crystallization seed 7 and gradually grow, to become larger 14-planed ~ octahedral crystals. The salt solution in the evaporation can 11 decreased by the evaporation is replenished from the salt solution tank 18. If the period of time for the crystallization is made long, the obtained crystals become just about complete octahedral crystals, and if short, they become 14-planed crystals. This apparatus is also operated as the batch type, and after the lapse of the required time, the polyhedral crystals which have grown to become an adequate size are taken out of the taking-out pipe 24 and dried.

#### [Action]

It is considered that by adding sodium hexametaphosphate by 5 - 1000 ppm into a salt solution, the crystal habit in the direction of crystal growth is changed when salt crystals precipitate, thus changing the salt crystals which are ordinarily cubical into polyhedral crystals. The polyhedral crystals provided, scarcely contain the sodium hexametaphosphate added. Even if sodium hexametaphosphate is contained, there is no problem because it is a food-additive.

#### [Examples]

##### Example 1

Using the apparatus shown in Fig. 2, salt crystals were produced by the cooling crystallization method. The temperature of the constant-temperature heating water-tank 1 was set for 60°C; a salt solution consisting of purified salt method was poured into the container 2; extra purified-salt and <sup>80</sup>10 ppm of sodium ~~hexametaphosphate~~ <sup>polyacrylate</sup> were added; and the apparatus was operated. The temperature of the cooler 5 was set for 5°C, and a salt solution to which the crystallization seed 7 of

350 - 420  $\mu\text{m}$  has been added was poured into the crystallizer 6.

By operating this apparatus for 3 hours, octahedral salt-crystals of 600  $\mu\text{m}$  in the average size (diameter) could be obtained in the crystallizer 5.

#### Example 2

Using the apparatus shown in Fig. 3, salt crystals were produced by the evaporation-concentration method. Into the evaporation can 11 and the salt-solution tank 18, a salt solution consisting of ordinary salt melted was poured, and sodium ~~hexametaphosphate~~ <sup>polyacrylate</sup> was added by ~~100~~ <sup>150</sup> ppm. In addition, to the salt solution in the evaporation can 11, the crystallization seed 7 of 100 - 150  $\mu\text{m}$  was added at a point of time when the solution was saturated. The salt solution in the evaporation can 11 was circulated by the pump 12; the heating temperature by the heating pipe 13 was set for 70°C; and the atmospheric pressure was made into 610 mmHG by operating the vacuum pump 15. The evaporation-concentration was propelled, while replenishing the salt solution from the salt solution tank 18 by the pump 12 so that the liquid surface in the evaporation can 11 might be always constant.

After continuing the operation for 5 hours, the salt crystals were taken out of the taking-out pipe 24. The salt crystals were octahedral crystals of 500  $\mu\text{m}$  in the average size (diameter).

#### [Effect of the invention]

In case of this invention, polyhedral salt-crystals can be easily produced by adding a very small amount of sodium hexametaphosphate, which is a food-additive, into a salt solution. Owing to a featured shape of the crystals, salt-particles can be prevented from solidification, and salt